Ueber die Konstitution der gelösten Schwermetallsalze auf Grund von Potentialmessungen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Sonnabend, den 27. Februar 1904, vormittags 11 Uhr

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Stanislaus Labendzinski.

Opponenten:

Herr mag. phil. **Wäinö Bonsdorff,**

Herr cand. chem. **Walter Horn.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1904.

Meinen lieben Eltern

Es sei mir an dieser Stelle gestattet,

Herrn Geh. Regierungsrat

Prof. Dr. **A. Ladenburg,**

sowie ganz besonders

Herrn Professor Dr. **R. Abegg**

für das mir während der Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ostwald[1]) hat auf dem Boden der Molekulartheorie eine hypothetische Anschauung für die elektrischen Ladungen der Ionen aufgestellt, wonach er die Ladungen als lokalisiert annimmt. Beim Anion befindet sich die Ladung dort, wo in der undissociierten Molekel der Wasserstoff sich befindet, und beim Kation dort, wo die undissociierte Molekel das Hydroxyl enthält. Man erhält auf diese Weise durch Veranschaulichung des Ortes der elektrischen Ladung einen klareren Einblick in die Konstitution der chemischen Verbindungen.

Ein bekanntes Beispiel bilden die von Ostwald zitierten sauren Salze der Fumar- und Maleïnsäure, deren verschiedener Dissociationsgrad sich am ungezwungendsten aus der verschiedenen Entfernung der Orte der elektrischen Ladungen im Molekül erklärt. Die Entfernung der Orte der elektrischen Ladung in Molekülen der anorganischen Verbindungen sind aber meist sehr gering, z. B. bei den zweiwertigen Salzen der Schwermetalle, und so finden wir bei ihnen auch eine geringere Tendenz zur vollständigen Dissociation als bei den einwertigen Salzen. Die mehrwertigen Verbindungen, wie z. B. Salze des Eisens und Mangans, zeigen sogar eine starke Tendenz, ihre Ladungen teilweise zu verlieren: sie reduzieren sich leicht, und geben wie auch die zweiwertigen Salze, teilweise ihre Ladungen vollständig auf, indem sie sich hydrolysieren.

---

[1]) Ostwald, Z. ph. Ch. 9, 553, 892 (1892).

Die zwei für die Bestimmung des Dissociationsgrades ausschlaggebenden Methoden, die osmotische (Siede- und Gefrierpunkts - Änderung) und die der elektrischen Leitfähigkeit, versagt nun bei der Mehrzahl der wichtigsten anorganischen Verbindungen, nämlich den Schwermetallsalzen, vollständig. Die Nichtübereinstimmung der nach den beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse mit dem Massenwirkungsgesetz wurde durch die Annahme, dass die Moleküle nicht nur in einfache sondern auch in komplexe Ionen zerfallen, erklärt, und diese Hypothese ist durch das Experiment auch schon mehrfach bestätigt worden[1],[2],[3],[4]).

Wie kompliziert diese wichtigen Konstitutionsverhältnisse bei den Schwermetallsalzen sind, zeigen die Arbeiten von Abegg[5]) und Bodländer sowie Biltz[6]), der die Abweichungen der elektrolytisch stark dissociierten anorganischen Salze vom Massenwirkungsgesetze dahin ausspricht, dass bei ihnen ausser der Autokomplexbildung besonders noch die Hydratation und Hydrolyse in Frage kommen, während er andererseits gefunden hat, dass bei den stärksten Alkalimetallen (Cs) der experimentelle Befund mit dem Massenwirkungsgesetze in Übereinstimmung ist.

---

[1]) Zuerst von Hittorf beobachtet bei den Cd-Salzen auf Grund der Ueberführungszahlen: Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 385 (1859) und Ostw. Klassiker d. exakt. Wiss. Nr. 21 u. 23.

[2]) Arrhenius schloss bei seinen Untersuchungen der Lösungen von $CdSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und anderen Schwermetallsalzen nach der osmotischen Methode auf eine weitgehende Komplexbildung der Jonen, weil die Verhältnisse $\frac{\text{i. beob.}}{\text{i. ber.}}$ erst mit der Verdünnung auf 1 stiegen. Arrhenius Z. ph. Ch. **2**, 497 (1888).

[3]) Bredig, Z. ph. Ch. **13**, 262 (1894).

[4]) Noyes, Z. ph. Ch. **36**, 63 (1901).

[5]) Abegg u. Bodländer, Z. f. an. Ch. **20**, 453 (1899).

[6]) Biltz, Z. ph. Ch. **40**, 217, 221 (1902).

Indem nun diese komplizierten Ionen mit an der Leitung teilnehmen und ebenso in den osmotischen Vorgängen selbständig auftreten, genügen die beiden genannten Methoden nicht, um einen vollständigen Einblick in die Konstitution der Salzlösungen zu liefern und insbesondere die gegenseitigen Mengenverhältnisse der verschiedenen Ionenarten festzustellen.

Als willkommene Erweiterung der Forschung bietet sich daher die Konzentrationsbestimmnng einer der mehreren Ionenarten, nämlich der einfachen Metallionen, auf Grund elektromotorischer Messungen, die planmässig für das vorliegende Problem noch nicht angewandt worden ist und den Inhalt vorliegender Arbeit bildet.

Theorie und Messmethode.

Nach der Theorie von Nernst[1]) hängt eine Potentialdifferenz, die sich beim Eintauchen eines Metalles in die Lösung seines Salzes an der Grenze der beiden Medien bildet, von zwei Faktoren ab, von der Lösungstension des Metalles und dem osmotischen Druck der einfachen Ionen des Metalls. Der erste Wert ist nun für jedes Metall charakteristisch und konstant[2]), indem sich nämlich der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalls als unabhängig von der Natur des umgebenden Elektrolyts erweist, während der andere Wert, der des osmotischen Drucks, von der Konzentration der einfachen Ionen abhängt. Somit ist also das Potential direkt ein Mass für die Anzahl dieser einfachen in der Lösung befindlichen Ionen des Metalls also ohne Rücksicht auf etwaige metallhaltige Komplex-Ionen, so dass diese Elektrodenpotentiale gewissermassen als ein spezifisches Reagens auf die einfachen Metallionen gelten dürfen. Der elektrische Strom nun, der dadurch

---

[1]) Nernst, Z. ph. Ch. 4, 129 (1889).
[2]) Ostwald, Allg. Ch. II. 1. 857.

entsteht, dass das Metall in zwei verschieden konzentrierte mit einander durch einen Heber oder ein Diaphragma verbundenen Lösungen seines Salzes taucht, geht in der Kette von der verdünnteren zur konzentrierteren Lösung, in dem sich in der ersten Metall auflöst, in der zweiten niederschlägt. Die E. K. dieses Stroms hängt aber nicht nur von dem oben erwähnten osmotischen Druck der Ionen ab, sondern auch von dem Potential, welches zwischen den beiden Flüssigkeiten entsteht, und welches von den Überführungszahlen der Ionen abhängig ist. Nach der allgemeinen Nernst-Planck'schen Formel für Konzentrationsketten beträgt der theoretische Wert für das Potential π.

$$(a)\quad \pi = \frac{n_i\ n\,R\,T}{n_e\ F}\ \ln\ \frac{p}{p_1}$$

wo n_i die Anzahl Ionen angibt, in die eine Molekel des Elektrolyten zerfällt, n_e die Anzahl von F (d. i. Ladung einer Valenz), die nötig ist, um ein Grammmol des Elektrolyten aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung zu bringen. n bedeutet die Überführungszahl des Anions, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, p und p_1 die osmotischen Drucke der Ionen in den beiden Lösungen. Rechnen wir die Gleichung um, indem wir die betreffenden Werte einsetzen, so erhalten wir für unseren speziellen Fall, wo wir nur mit zweiwertigen Schwermetallsalzen zu tun haben, folgende zwei Gleichungen.

Für Salze mit zweiwertigen Anionen (Sulfate, bei denen also n_i 2 ist):

$$(b)\quad \pi = n\ 0{\cdot}058\ \log\frac{p}{p_1},$$

für Salze mit einwertigen Anionen (Nitrate, Chloride, Acetate; $n_i = 3$):

$$(c)\quad \pi = \frac{3}{2} n\ 0{\cdot}058\ \log\frac{p}{p_1}$$

Wir sehen, dass wir aus diesen beiden Gleichungen direkt das Verhältnis der osmotischen Drucke, also auch der Anzahl der freien Kationen, $\frac{p}{p_1}$ für beliebige Lösungen desselben Salzes berechnen können, sobald wir π durch Messungen ermitteln und die betreffenden Überführungszahlen n einsetzen. Die Differenzen, die sich aus den Messungen der Potentiale gegen die aus den beiden Gleichungen berechneten, theoretischen, ergeben, sind dann direkt für die Bestimmung der Ionenzahl mathematisch verwertbar.

Bei den von mir ausgeführten Messungen sind indessen die Potentialwerte von den Kombinationen: Metall | Lösung konz. | Lösung verd. | Metall, nicht direkt bestimmt worden, sondern durch Vermittlung der Kalomelelektrode. Ich mass also stets Ketten von der Form: Metall, Lösung, KCl 1 n, HgCl, Hg, und zwar wurde ich dazu durch die weiter unten ausführlich besprochene Inkonstanz der Potentialwerte veranlasst. Die Einführung einer konstanten Elektrode in die Kette ermöglichte es, den Potentialwert der letzteren zu bestimmen, und zwei solcher Messungen:

1. Metall, Lösung konz., KCl 1 n, HgCl, Hg
2. Metall, Lösung verd., KCl 1 n, HgCl, Hg

ergaben durch Kombination und Berücksichtigung der ebenfalls unten genauer zu besprechenden Flüssigkeitskette:

Lösung konz., KCl 1 n, Lösung verd. die gewünschte Potentialdifferenz der einfachen Kombination: Metall, Lösung konz.-Lösung verd., Metall.

Gemessen wurden, soweit löslich und herstellbar, die Nitrate, Chloride, Sulfate und Acetate von Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, Cu, und zwar sowohl auf den Einfluss der

Verdünnung hin (1 n, 0·1 n, 0·01 n, bezogen auf Äquivalent-Normalität) als auch hinsichtlich des Einflusses bei Zusatz eines Alkalisalzes (für Nitrat und Chlorid wurden die betreffenden Salze des K, für Sulfat und Acetat die des Na verwendet) von demselben Anion und bestimmter Konzentration.

Sämtliche verwendeten Salze waren von Kahlbaum bezogen, nur Zinkacetat sowie Kupfernitrat habe ich selbst frisch dargestellt.

Die Messungen wurden nach der bekannten Kompensationsmethode angestellt. Als Nullinstrument diente ein Lippmann'sches Kapillarelektrometer, als Widerstand mit konstantem Potentialgefälle, dem die zu messende Kette entgegengeschaltet wurde, ein 1 m langer, auf einer in 1000 gleiche Teile (mm) geteilten Brücke ausgespannter Messdraht, der mit bekanntem Widerstand wiederholt kalibriert wurde. Als Stromquelle benutzte ich einen Accumulator von grosser Kapacität, dessen E.K. nach jeder Messung mit einem geaichten Weston-Element verglichen wurde. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur (18°) ausgeführt. Als Metallelektroden benutzte ich stets Platinelektroden aus grobem Draht, der in Glasröhren eingeschmolzen war. Auf das Platin wurde nun immer das betreffende Metall elektrolytisch niedergeschlagen wobei auf die Beschaffenheit desselben, wie bei den betreffenden Salzen genauer dargelegt wird, besondere Sorgfalt verwendet wurde.

Aus dem bisher Dargelegten erscheint die elektrometrische Methode der Bestimmung des Gehalts der Lösungen an freien Ionen an und für sich einfach, doch muss man bedenken, dass es einer recht sorgfältigen Messung bedarf, um die geringen, meist einige wenige Millivolts zwischen den einzelnen Potentialwerten nicht übersteigenden Unterschiede genügend genau zu bestimmen.

Die Hauptschwierigkeit der Messungen liegt in der schon oben erwähnten Inkonstanz der Potentialwerte, die es mir indess durch andauernde Änderung der Oberfläche der Elektroden teilweise bedeutend zu verringern gelang. Sehr konstante Werte ergaben ohne Schwierigkeit nur die Salze des Cd, mit Ausnahme des Nitrats, sowie die Salze von Pb und Cu (auch die Nitrate von diesen beiden Metallen ergaben konstante Werte, im Gegensatz zu Neumann[1]). Dagegen waren die Bestimmungen bei den anderen Salzen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, die Werte schwankten stark, zunehmend mit der Verdünnung, und nur durch besondere Herstellung der Elektroden, sowie eine sehr häufige Wiederholung der Messungen gelang es, zu annähernden Werten zu kommen. Trotzdem dies bei den betreffenden Salzen ausführlicher dargelegt wird, will ich hier schon vorausgreifen, dass auf diese Weise auch die Salze von Zn, Fe und Co gemessen werden konnten, mit Ausnahme der Nitrate, die in keiner Weise direkt messbar waren. Dieselbe Erscheinung zeigten auch sämtliche Nickelsalze, die ebenfalls auf direktem Wege überhaupt nicht messbar sind. Ich habe jedoch bei den direkt nicht messbaren Nitraten sowie den Nickelsalzen (mit Ausnahme des Chlorids) eine Methode anwenden können, die Luther[2]) empfohlen hat, die sogenannten Elektroden dritter Art. Luther hat als schwerlösliche Salze hierbei Iodate verwendet, die indess für meine Kombinationen unbrauchbar waren, weil sie noch zu löslich sind und die Konzentrationen der zu messenden Ionenarten in den Lösungen zu stark beeinflusst hätten. Ich sah mich deshalb nach anderen, besonders schwerlöslichen Salzen um, und nachdem ich mit Sulfiden schlechte Erfahrungen gemacht habe, versuchte ich es mit Hydroxyden, mit deren Hilfe ich wirklich brauchbare Messungen erhielt. Die Werte stellten sich nach sehr

[1]) Neumann, Z. ph. Ch. **14**, 193 (1894).
[2]) Luther, Z. ph. Ch. **27**, 364 (1898).

kurzer Zeit ein und waren durchaus konstant. Die Anordnung bei diesen Messungen war folgende: Hg, so gut wie unlösliches HgO, ebenfalls praktisch unlösliches, doch in Wirklichkeit leichter als HgO lösliches Hydroxyd des zu messenden Metalls, und endlich die betreffende Salzlösung selbst. Die Metallionenkonzentration des Salzes bestimmt hier also zunächst die OH'- Konzentration, welche das Hydroxyd produzieren kann, und diese OH'-Konzentration regelt dann ihrerseits die Hg'-Konzentration des HgO, die für das Hg-Elektrodenpotential massgebend ist. (Die Verwertung dieser Messungen zur Bestimmung der Löslichkeiten der betr. Metallhydroxyde ist am Schluss der Arbeit im Zusammenhang durchgeführt).

Was nun die Genauigkeit der endgültigen Messungen anlangt, so war sie für unseren Zweck vollständig genügend zu erreichen. Bei den am schwierigsten zu messenden Lösungen und in ihren 0,01 n Konzentrationen betrug die Unsicherheit $\pm$ 2 M.V.

Eine gleiche Ungenauigkeit ergab sich auch aus der Berücksichtigung der bereits früher erwähnten Flüssigkeitskette: Lösung konz. KCl n Lösung verd., die mathematisch kaum berechenbar ist[1]), experimentell indess bei

Tabelle 1.

	Verhältnis der Konzentrat.	Nitrat		Chlorid		Sulfat		Acetat	
		indir.	direkt	indir.	direkt	indir.	direkt	indir.	direkt
Cd	10 : 1			40	35				
	1 : 0.1			12	24	8	11		
	0.1 : 0.01			11	20	1	1		
Pb	1 : 0.1	21	30					5	10
	0.1 : 0.01	30	40					11	15
Cu	1 : 0.1	37	48			21	22		
	0.1 : 0.01	28	40			22	22		

[1]) M. Planck, Wied. Ann. **39**, 161 (1890) u. **40**, 561 (1890).

den gut zu messenden Salzen des Cd, Pb und Cu annähernd bestimmt werden konnte.

Es zeigte sich, wie Tab. 1 erweist, dass die Werte für die Ketten: Lösung konz. KCl 1 n Lösung verd. (indirekte Werte) um ziemlich konstante (+ 2 M.V.) Beträge gegen Ketten: Lösung konz. Lösung verd. (direkt gemessene Werte) kleiner sind. Diese Korrektionswerte erwiesen sich als fast unabhängig vom Kation und der Verdünnung, nicht direkt abhängig von den Überführungszahlen, wohl aber von dem betreffenden Anion. Die zu den gemessenen zu addierenden Korrektionswerte betragen in M.V. bei den konzentrierteren Lösungen (1 n gegen 0.1 n) bez. den verdünnteren Lösungen (0.1 n gegen 0.01 n) für das Nitrat: 10 und 11, Chlorid 12 und 9 (bei den Konzentrationen des $CdCl_2$: 10 n gegen 1 n beträgt der Wert —5 M.V.) beim Sulfat 2 und 0, Acetat 5 und 4.

Um von der Unsicherheit der Diffusionskette an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyten freizukommen, gibt es die Methode der Konzentrationsdoppelketten, bei denen die Überführung ausgeschaltet ist. Für Chloride und Sulfate lassen sie sich nach folgendem Schema zusammensetzen:

$$Cd\,CdCl_2|(SO_4)_1 Hg_2Cl_2|Hg|Hg_2Cl_2|CdCl_2(SO_4)|Cd.$$
$$c_1 \qquad\qquad c_2$$

In solchen Kombinationen wurden die Konzentrationen 0.1 | 1 n $CdCl_2$ und $CdSO_4$ gemessen, und ergaben die Potentialdifferenzen (in Millivolt):

Tabelle 2.

1n : 0.1n	ohne Überführung	mit Überführung
$CdCl_2$	40	24
$CdSO_4$	20	11

Da die Nernst'sche Theorie für solche Potentialdifferenzen die Formeln ergibt:

$$\text{ohne Überführung: } \varepsilon = \frac{n_i}{n_e} \cdot 0.058 \log \frac{p}{p_1}$$

$$\text{mit Überführung: } \varepsilon' = \frac{n_i}{n_e} n \cdot 0.058 \log \frac{p}{p_1}$$

wo n_i die Ionenzahl, n_e die Wertigkeit und n die Anionenüberführungszahl des betr. Elektrolyten bedeutet, so ergibt sich, dass die richtige Bestimmung des Ionenkonzentrationsverhältnisses $\frac{p}{p_1}$ von dem Wert der für n eingesetzten Überführungszahl abhängt. Das Verhältnis $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$, welches $= n$ sein sollte, ergibt für $CdCl_2$ $n = 0.6$, für $CdSO_4$ $n = 0.55$, während für die Berechnungen der Ionenkonzentrationen aus den Potentialmessungen mit Überführung die Werte $n = 0.7$ resp. 0.75 angenommen worden sind. Diese anscheinend erheblichen Differenzen bedingen aber Konzentrationsunsicherheiten, die 20 % nicht übersteigen. Die zum Vergleich später heranzuziehenden Leitfähigkeitswerte der Ionenkonzentrationen (Tab. 34) sind aber auch nicht wesentlich genauer, und da mangels geeigneter Depolarisatoren für die Nitrate und Acetate keine solche Konzentrationsketten ohne Überführung konstruierbar sind, so schien es zulässig, auch für die Chloride und Sulfate auf ihre Verwendung zu verzichten und dafür alle Salze, wie angegeben, in gleichmässiger Weise und mit entsprechend gleichmässiger Unsicherheit gegen die Normalelektrode zu messen.

Trotzdem geben uns die Ergebnisse der Messungen ein erstes ungefähres Bild von der Konzentration der einfachen Ionen in den Schwermetallsalzen, und erweisen die wichtige, von Abegg und Bodländer[1]), sowie

[1]) Abegg u. Bodländer, Z. f. an. Ch. 20, 453 (1899).

Biltz[1]) und anderen Forschern ausgesprochene Tatsache, dass ihre Lösungen ausser den gewöhnlich angenommenen einfachen Ionen noch eine sehr erhebliche Menge komplexer Ionen enthalten.

Messungen.

Zink.

Tabelle 3.

Konzentration Metallsalz	Konzentration Alkalisalz	Nitrat	Chlorid	Sulfat	Acetat
1		1.027	1.062	1.082	1.081
1	— 1	1.033	1.072	1.091	1.107
0.1		1.072	1.090 ± 1*)	1.100	1.095
0.1	— 0.1	1.075	1.096 ± 2	1.106	1.104 ± 1
0.1	— 1	1.078	1.102	1.119	1.131
0.01		1.102	1.104 ± 2	1.118	1.102 ± 1
0.01	— 0.01	1.102	1.106 ± 2	1.122	1.107 ± 2
0.01	— 1	1.114	1.119 ± 1	1.148	1.155

In der ersten Spalte der Tab. 1, unter „Konzentration", bedeutet die 1 in der ersten Reihe: 1 Äquivalentnormal, und sämtliche 4 Werte der entsprechenden Salze beziehen sich in dieser horizontalen Reihe auf eine Konzentration von 1 normal d. h. $^1/_2$ Zn im Liter. Ähnlich bedeutet in der dritten und sechsten horizontalen Reihe die 0.1 bez. 0.01, dass die Lösungen in bezug auf das betreffende Salz 0.1 und 0.01 n sind. Alle übrigen 5 horizontalen Reihen beziehen sich auf die Zusätze. 1—1 bedeutet also, dass die Lösungen 1 n in bezug auf das reine Salz und zugleich 1 n in bezug auf den Alkalizusatz sind (und zwar wurden angewendet bez. KNO_3, KCl, Na_2SO_4, $NaC_2H_3O_2$). 0.1—0.1 und 0.1—1 bedeuten dementsprechend: 0.1 n in bezug auf das Zinksalz, zugleich auch 0.1 n bez. 1 n in bezug auf den Zusatz, und die Reihen: 0.01—0.01 und 0.01—1 enthalten Lösungen, die

[1]) Biltz, Z. ph. Ch. 40, 217, 221 (1902).

*) Millivolt.

in Bezug auf das Zinksalz 0.01 n, in bezug auf den Zusatz 0.01 n bez. 1 n sind.

Was die Messung der Potentialwerte bei den Zinksalzen betrifft, so konnte das Nitrat auf direkte Weise nicht gemessen werden. Nur für $Zn(NO_3)_2$ 1 n habe ich auf Grund vergleichender Messungen (s. unten) und sehr oft wiederholter Bestimmungen den Wert 1.027 V aufgestellt. Alle Zinknitratlösungen sind aber mit Hilfe der Elektrode dritter Art bestimmt worden, und diese für $Zn(NO_3)_2$ wirklich gemessenen Werte gibt Tab. 4 an.

Tabelle 4.

Konz.	1	1—1	0.1	0.1-0.1	0.1—1	0.01	0.01-0.01	0.01-1
Pot. in V.	−0.314	−0.308	−0.269	−0.266	−0.263	−0.239	−0.239	−0.227

Das Minuszeichen bedeutet, dass der Strom vom Hg der Kalomelelektrode zum Hg der Elektrode dritter Art ging. Die aus Tab. 4 ersichtlichen Differenzen wurden nun unter Zugrundelegung des für $Zn(NO_3)_2$ 1 n direkt gemessenen Wertes (1.027 V) in Tab. 3 eingeführt und so die dort angegebenen Werte aufgestellt.

Die übrigen Salze sind direkt gemessen worden. Mit einer Elektrode, die mit reinem, elektrolytisch niedergeschlagenen Zn bedeckt war, konnte ich keine Messungen ausführen, alle Werte sanken sofort beim Eintauchen der Elektroden in die Lösungen und wurden auch nach längerer Zeit nicht konstant. Ich habe es nun mit amalgamiertem Zink versucht, und es ergab sich, dass die Werte bedeutend konstanter wurden, überhaupt erst messbar. Da die Werte indess auch, wenn auch langsamer sanken, so habe ich vergleichende Messungen angestellt, derart, dass die Elektrode, die sonst immer vor jeder Messung durch kurzes Eintauchen in die Elektrolysier-Lösung frisch beschlagen wurde, hierbei kurz nacheinander dreimal in zwei zu messende Lösungen getaucht wurde, und zwar beim dritten Male wieder in die erste Lösung. So wurden kurz nach einander 3 vergleichende

Messungen ausgeführt, von denen die erste und dritte sich auf dieselben Lösungen bezogen. Meistens war dann der dritte Wert noch dem ersten gleich; wenn er gesunken war, — was indess auch bei verdünnten Lösungen höchstens 4 M.V. betrug, so habe ich für 1 und 3 gegen 2 den Mittelwert genommen. Auf diese Weise glaube ich Lösung 2 gegen 1 am besten definiert zu haben. Ich konnte auf diese Weise übrigens recht gut reproduzierbare Werte erhalten, und, wie die Tab. 1 zeigt, betragen die Abweichungen vom Mittel höchstens 2 M. V.

Wir wollen nun Tab. 1 von folgenden Gesichtspunkten aus betrachten und quantitativ verfolgen:

1. Effekt der Verdünnung für das reine Salz.
2. Effekt der Verdünnung für das Salz mit Zusatz.
3. Effekt der gleichen Zusätze auf die 3 Konzentrationen.
4. Effekt der Änderung des Anions.

Indem wir aus Tab. 3 die entsprechenden Differenzen für das reine Salz bilden und die oben (Tab. 1) erörterten Korrektionswerte für die Flüssigkeitsketten anbringen, erhalten wir folgende Reihe:

Tabelle 5.

Verhält. d. Konzent.	Nitrat		Chlorid		Sulfat		Acetat	
	W. K.	W. th.	W. K.	W. th.	W. K.	W. th.	W. K.	W. th
1 : 0.1	55	61	40	61	20	40	19	48
0.1 : 0.01	41	56	23	56	18	37	11	43

Die Zahlen bedeuten Millivolts, und zwar geben die linken Reihen (unter W. K.) die für die Flüssigkeitskette korrigierten Werte an, die Zahlen in den rechten Reihen (unter W. th.) die theoretischen — unter der Annahme, dass die Konzentration der einfachen Ionen identisch wäre mit der Gesamtkonzentration des Salzes, was natürlich nur bei unendlicher Verdünnung genau zutreffen könnte — aus den folgenden Gleichungen berechneten:

b) $\pi = n\ 0.058 \log \frac{p}{p_1}$ (für Sulfate)

c) $\pi = \frac{3}{2} n\ 0.058 \log \frac{p}{p_1}$ (für Nitrate, Chloride, Acetate).

Von den Überführungszahlen n (für Anionen) sind nur die von Hittorf und Kümmell[1]) für $ZnCl_2$ und $ZnSO_4$ bestimmten bekannt, für das Nitrat und Acetat wurden sie aus den Leitfähigkeiten nach Kohlrausch[2]) berechnet.

Es ist für n in die Gleichung (b) eingesetzt worden für das Sulfat 0.5 n die Zahl 0.7, für 0.05 n die Zahl 0.64; und in Gleichung (c) für das Nitrat 0.7 bez. 0.65, für das Chlorid 0.7 bezw. 0.65, für das Acetat 0.55 bezw. 0.5.

Nach Tab. 2 lassen sich nun leicht aus den Verhältnissen der gemessenen Potentiale zu den theoretischen die wirklich in der Lösung vorhandenen Verhältnisse der Ionenkonzentrationen berechnen, denn:

$$\frac{W \cdot K}{W \cdot th} = \log \frac{p}{p_1}$$

In der Gleichung bedeutet wie oben: W.K den korrigierten, W.th den theoretischen Wert. Es ergibt sich auf diese Weise folgende Übersicht, wenn wir die Ionenkonzentrationen auf die 0.01 n Lösungen beziehen und in diesen zum Vergleich 1 Ion annehmen:

Tabelle 6.

Konzentration	Verhältnis der Gesamt-Konzentrat.	Verhältnis der Metallionenkonzentration im:			
		Nitrat	Chlorid	Sulfat	Acetat
1	100	45	12	10	5
0.1	10	5.5	2.5	3	2
0.01	1	(1)	(1)	(1)	(1)

[1]) Kümmell, Wied. Ann. **64**, 655 (1898).

[2]) Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. 144 ff.

Wir sehen aus Tab. 6, dass der Teil des Salzes, der in einfache Ionen zerfallen ist, mit steigender Konzentration stark abnimmt, und wir werden später sehen, dass hieran nicht allein ein Rückgang der Dissociation schuld ist, sondern auch die mit der Konzentration zunehmende Bildung komplexer Ionen.

Wir sehen ferner, dass die Salze nicht in gleichem Grade einfache Ionen bilden, vielmehr ist das Nitrat verhältnismässig am reichsten an solchen Ionen, und in abnehmendem Masse folgen Chlorid, Sulfat und Acetat, das die wenigste Anzahl Metallionen aufweist. Wir finden ferner die merkwürdige, ebenfalls allgemein sich wiederholende Tatsache vor, dass die einfachen Metallionen von 0.01 n zu 0.1 n relativ stärker abnehmen, also von 0.1 zu 1 n. Wenn diese Erscheinung auch nur beim Nitrat und Chlorid auffallend wird, so findet sie sich doch bei den meisten anderen Schwermetallsalzen wieder und zwar im Betrage, der weit über die Grenze der Mess- und Berechnungsunsicherheiten hinausgeht.

Was nun den Effekt der Zusätze anlangt, so zeigt sich zunächst, wie aus Tab. 1 zu ersehen, die allgemeine der Dissociationstheorie entsprechende Tatsache, dass der Zusatz desselben Anions die Anzahl der einfachen Metallkationen verringert. Der Betrag dieses Effektes steigert sich ausnahmslos mit der verringerten Tendenz des Salzes schon von selbst einfache Kationen zu bilden. So zeigen in den 1 n Lösungen das Nitrat eine Verminderung an einfachen Ionen, wie sie 6 M.V entspricht, während die ungefähr gleich dissocierten Chlorid und Sulfat schon ca. 10 M.V und das am wenigsten einfache Ionen aufweisende Acetat sogar 26 M.V Unterschied zeigen, ein Betrag, der einer Ionenverminderung entspricht, wie sie bei reinem Salz nicht einmal durch die Verdünnung auf das 100fache hervorgerufen wird. Eine weitere der Theorie entsprechende allgemeine Tatsache ist die, dass gleiche Zusätze auf die verdünnteren Lösungen stärker ionenvermindernd wirken, als auf konzentriertere, sowie das umgekehrt äquiva-

lente Zusätze auf die verdünnteren Lösungen schwächer ionenvermindernd wirken als auf die konzentrierteren.

Wenn wir nun diese gemischten Lösungen in Analogie der reinen auf ihre Verdünnungen hin mathematisch verfolgen wollten, so können wir das ausser anderen Schwierigkeiten (komplizierte Flüssigkeitsketten) schon aus dem Grunde nicht ausführen, weil uns die Kenntnis der Überführungszahlen von Salzen in Lösungsgemischen fehlt. Wohl aber können wir uns durch einen Vergleich der gemessenen Zahlen aus Tab. 7, verglichen mit Tab. 6 einen einigermassen klaren Einblick in die Dissociationsverhältnisse dieser Lösungen gegen einander verschaffen.

Tabelle 7.

Verhältnisse der Konzentrationen	Nitrat	Chlorid	Sulfat	Acetat
1 : 0.1	45	28	18	14
0.1 : 0.01	30	14	18	7
1 — 1 : 0.1 — 0.1	42	24	15	— 3
0.1—0.1 : 0.01—0.01	27	10	16	3
1 — 1 : 0.1—1	45	30	28	24
0.1—1 : 0.01—1	36	17	29	24

In Tab. 7 geben die Zahlen die Werte in Millivolts so an, wie nach Tab. 3 (bez. für das Nitrat Tab. 4) die Lösungen in Wirklichkeit gegen die 1 n Kalomelnormalelektrode gemessen sind.

Effekt der Verdünnung für das Salz mit Zusatz.

Wir können für den Effekt der gleichzeitigen Verdünnung des Salzes und des Zusatzes aus den beiden mittleren Horizontalreihen der Tab. 7 zunächst die allgemeine Tatsache feststellen, dass die gemischten Lösungen elektromotorisch durch die Verdünnung weniger variieren als die reinen Salzlösungen. Dies kann mindestens teilweise der Veränderung der Flüssigkeitsketten zugeschrieben werden. Beim Acetat wirkt aber sicherlich ein rapider

Zerfall von Komplex-Ionen durch die Verdünnung in dem Sinne mit, dass die Konzentration der einfachen Ionen trotz der Verdünnung nahezu ungeändert bleibt, oder sogar vielleicht etwas ansteigt, entsprechend dem Umstand, dass durch die Verdünnung des Zusatzes der in der Konzentration der Einzelionen liegende Zwang zur Komplexbildung abnimmt.

Effekt der gleichen Zusätze auf die 3 Konzentrationen.

Wenn man andererseits die Konzentration der Einzelionen (den Zusatz) nahezu konstant erhält, so findet man beim Vergleich der entsprechenden Zahlen in den beiden letzten Horizontalreihen der Tab. 7 mit den zwei ersten, dass die Differenzen der Potentiale durchweg grösser sind, als bei den reinen Lösungen, demnach den theoretischen näher kommen. Es ergibt sich daraus die ebenfalls allgemein wiederkehrende und interessante Tatsache, dass die Konzentrationsverhältnisse der einfachen Ionen denen des Metallsalzes in Lösungen mit starken Zusätzen sich nähern, trotzdem die absolute Konzentration der einfachen Ionen neben den komplexen sehr gering ist. Die Beobachtung würde eine direkte Folge des Massenwirkungsgesetzes darstellen, wenn man die sehr wahrscheinliche Annahme macht, dass ein Komplex-Ion nur ein Atom des Schwermetalls enthält.

Effekt der Änderung des Anions.

Was nun noch zuletzt die Frage nach dem Effekt der Änderung des Anions auf die Ionenkonzentration betrifft, so haben wir schon am Anfang unserer Betrachtungen festgestellt, dass die letztere vom Nitrat über Chlorid und Sulfat zu Acetat abnimmt, welches die geringste Ionenkonzentration aufweist. Dieselbe Tatsache ergibt sich schon auf den ersten Blick aus der Tab. 3: es betragen nämlich die Differenzen gegen Nitrat, das mit 1.027 Volt den kleinsten Wert aufweist und somit der

grössten Konzentration an einfachen Ionen entspricht, bei Chlorid 35, bei Sulfat und Acetat 55 bez. 53 M.V. Der sehr hohe Wert beim Sulfat ist übrigens wahrscheinlich auf die besondere Flüssigkeitskette des zweiwertigen Anions zurückzuführen, wie überhaupt die Zahlen mathematisch zu Ionenkonzentrationsvergleichen zu verwerten nicht angängig ist[1]).

Wir können uns aber doch einigermassen über die Grössenverhältnisse der Ionenkonzentrationen orientieren, wenn wir in anbetracht dessen, dass nach Tab. 1 für die 0.01 n Lösungen die Differenzen gegen einander am kleinsten werden (gegen Nitrat 0.01 n, 0, 0, 18 und 2 M.V) schliessen, dass die Potentialwerte für die Flüssigkeitsketten dieser Art (dasselbe Kation, verschiedenes, aber gleichwertiges Anion, ungefähr gleiche Ionenkonzentration) wenn nicht zu vernachlässigen, so doch gewiss klein sind. Umgekehrt dürfte sich vielleicht aus derselben Erwägung (SO_4 2wertiges Anion, alle 3 übrigen einwertige) die verhältnismässig grosse Differenz für das Sulfat (18 M.V. erklären. Es handelt sich also hierbei in den 1 n Lösungen jedenfalls schon um ganz bedeutende Konzentrationsunterschiede der einfachen Ionen, die beim Acetat bis auf die Grössenordnung von $\frac{1}{10}$ des Nitrats sich belaufen kann.

Die bisherigen Betrachtungen der Potentialmessungen bei den Zinksalzlösungen betrafen die einfachen Metallionen; in welchem Grade aber die komplexen an der Zusammensetzung der verschiedenen Lösungen beteiligt sind, ersieht man aus Tab. 34, die am Schluss der Arbeit für alle gemessenen Schwermetallsalze zusammengestellt ist.

Hier seien nur noch die von den gemessenen Zinksalzen bekannten Doppelsalze zusammengestellt, die für eine Komplexbildung in ihren Lösungen sprechen[2]).

[1]) M. Planck, Wied. Ann. 39, 161, (1890) u. 40, 561 (1890).
[2]) Aus Dammer, Hdb. d. anorg. Chem.

Es sind bekannt in Krystallgestalt die Doppelsalze: $ZnCl_2$, $2KCl$ und $ZnSO_4$, $Na_2SO_4 + 4H_2O$.

Cadmium.

Tabelle 8.

Konzentrat.	Nitrat	Chlorid	Sulfat
10		0.686	
1	0.687	0.726	0.712
1—1	0.695	0.760	0.725
0.1	0.717	0.738	0.720
0.1—0.1	0.723	0.751	0.732
0.1—1	0.732	0.790	0.754
0.01	0.743	0.749	0.721
0.01—0.01	0.749	0.749	0.738
0.01—1	0.761	0.817	0.780

Die Messungen der Potentialwerte boten bei Cd keine Schwierigkeiten. Das Elektrodenmetall wurde aus einer Lösung, die $CdSO_4$ und Ammonoxalat enthielt, mit gleichmässiger, grauer Oberfläche erhalten. Die gemessenen Werte waren für das Chlorid und Sulfat vollständig konstant, bei Nitrat sanken sie sofort und zwar merkwürdigerweise bei konzentrierteren Lösungen schneller als bei verdünnteren. Dabei änderte sich die Elektrode anscheinend an der Oberfläche, denn sobald ich im Elektrolysiergefäss auf die Elektrode durch Stromschluss einen erneuten Überzug von Metall bringen wollte, dauerte es immer eine ganze Weile, bis sich an der Elektrode H_2 abschied. Ungefähr, konnte bestimmt werden, dass der Wert für Nitrat 1 n $>$ 0·680 V· ist, übereinstimmend mit dem Wert 0·687, den ich durch Vergleich von Nitrat 1 n gegen Sulfat 1 n — beide mit Elektroden dritter Art gemessen — erhalten habe. Alle übrigen Nitratlösungen wurden in derselben indirekten Weise gemessen (Tab. 9) und auf 0·687 V. bezogen.

Tabelle 9.

Konc.	Sulf.	Nitrat							
	1 n	1	1—1	0.1	0.1-0.1	0.1-1	0.01	0.01-0.01	0.01-1
Pot. i. V.	0.204	0.229	0.221	0.199	0.193	0.184	0.173	0.167	0.155

In Tab. 10 sind von Überführungszahlen folgende zur Berechnung der theoretischen Potentialdifferenzen verwendet worden: für das Nitrat habe ich 0.7 berechnet, für das Chlorid sind die Hittorf'schen für 5 n auf 1.0 für 0.5 n auf 0.7 und für 0·05 n auf 0.6 interpoliert, ebenso beim Sulfat 0.5 und 0.05 n auf 0.75 bez. 0.65.

Tabelle 10.

Verhältnis d. Konzentrat.	Nitrat		Chlorid		Sulfat	
	W.K.	W.th.	W. K.	W. th.	W. K.	W. th.
10 : 1			35	87		
1 : 0.1	40	61	24	61	11	43
0.1 : 0.01	37	61	20	52	1	38

Aus dem Verhältnis der, für die Flüssigkeitsketten korrigierten, gemessenen Werte (W.K.) zu den theoretisch berechneten können wir wieder nach der Gleichnng (b) bez. (c) die wirklich vorhandenen Konzentrationsverhältnisse der einfachen Ionen in den betreffenden Lösungen für die reinen Cd-Salze bestimmen.

Tabelle 11.

Konzentrat.	Verhältnis d. Gesamt-Konzentration	Verhältnis d. Metallionenkonzentration im:		
		Nitrat	Chlorid	Sulfat
10	1000		15	
1	100	20	6	2.5
0.1	10	4	2.5	1
0.01	1	(1)	(1)	(1)

Wir sehen aus Tab. 11, dass die Verhältniszahlen für die einfachen Ionen bei allen Cd-Salzen gegen die theoretischen noch bei weitem kleiner sind, als bei den entsprechenden Zn-Salzen und überhaupt auch gegen alle

andern gemessenen Metallsalze sehr bedeutend zurückstehen. Die Cd-Salze zeigen unter diesen somit die geringste Tendenz, in einfache Ionen zu dissociieren. Dieselbe Tatsache ergibt sich auch aus der Betrachtung des Effekts der Zusätze (Tab. 8): auf die schon in den reinen Lösungen sehr stark zur Komplexbildung neigenden Cd-Salze wirken Zusätze von demselben Anion ebenfalls in ausnahmsweise hohem Grade ionenvermindernd. Beim Chlorid z. B. kommt die Wirkung des äquivalenten Zusatzes auf die 1 n-Lösung einer Zurückdrängung von nicht weniger als dem 10^4fachen Verdünnungsbetrage gleich. Auch zeigt das Chlorid, wie aus Tab. 12 zu ersehen, die schon beim Zn-Acetat beobachtete merkwürdige Tatsache, dass die eben erwähnte 1n gemischte Lösung durch Verdünnung wiederum verhältnismässig so stark in einfache Ionen dissociiert wird, dass die absolute Konzentration der einfachen Ionen in der 0·1n-Lösung gegen die 1n zunimmt (entsprechend 9M·V, d. h. in diesem Falle ungefähr soviel, wie bei den reinen Salzlösungen eine Verdünnung auf das 10fache ausmacht), während die auf das 100fache verdünnte Lösung auch noch absolut mehr einfache Ionen enthält, als die 1 normale.

Tabelle 12.

Verhältnisse der Konzentrationen	Nitrat	Chlorid	Sulfat
1 : 0.1	30	12	8
0.1 : 0.01	26	11	1
1 —1 : 0.1 —0.1	28	—9	7
0.1—0.1: 0.01—0.01	26	—2	6
1 —1 : 0.1 —1	37	30	19
0.1—1 : 0.01—1	29	27	26

Andererseits liefert wohl wiederum das Chlorid den besten Beweis für die schon bei Zn erwähnte allgemeine Erscheinung, dass in den Lösnngen, die durch starke (1 n) Zusätze eine sehr beträchtliche Verminderung an

einfachen Ionen erfahren haben, die Konzentrationsverhältnisse der letzteren den theoretischen bedeutend näher kommen als in den reinen, und verhältnissmässig weniger komplexen Lösungen.

Was noch die Änderung des Anions auf die Ionenkonzentration anlangt, so finden wir aus Tab. 8 bei den Lösungen für das Chlorid gegen Nitrat ungefähr dieselbe Differenz in M.V (39), wie bei Zn. Beide Salze sind eben in der Lösung ausnehmend stark komplex, doch aber gegeneinander ungefähr in demselben Verhältnis, wie die entsprechenden Zinksalze. Die geringe Differenz bei Sulfat gegen Nitrat (25 M.V) dürfte schwerlich zu erklären sein; vielleicht würde man nicht fehlgehen, den Grund in den besonderen Dissociationsverhältnissen der Cd-Salze zu suchen, wobei die mathematisch kaum berechenbaren Flüssigkeitsketten eine Rolle spielen könnten.

Es sei zum Schluss noch besonders aufmerksam gemacht auf den für die gesättigte (ca. 10 n) $CdCl_2$-Lösung gemessenen Wert (Tab. 8), der sich den übrigen gut anpasst (Tab. 11).

Von den gemessenen Cd-Doppelsalzen sind in Krystallgestalt bekannt:

$2CdCl_2, 2KCl + H_2O.$
$CdCl_2, KCl.$
$CdSO_4, Na_2SO_4 + 2H_2O,$

Eisen. (2wertig).

Tabelle 13.

Konzentration	Chlorid	Sulfat
1	0.760	0.762
1 —1	0.762	0.774
0.1	0.780	0.785
0.1 —0.1		0.787
0.1 —1	0.792	0.803
0.01		0.795
0.01—0.01		0.799
0.01—1		0.827

Die Potentiale waren bei den Eisensalzen sehr schwierig zu messen. Das Elektrodenmetall habe ich in stahlgrauer, blanker Form aus einer Lösung niedergeschlagen, die aus Mohr'schem Salz und Ammonoxalat dargestellt wurde. Das Sulfat konnte noch einigermassen gemessen werden, während die Werte für das Chlorür nicht vollständig und nur annäherd sind. Bei der Messung der Lösungen dieses Salzes stiegen oder fielen die Werte nach sehr kurzer Zeit bis um ca. 50 M.V., doch konnte ich trotz dieser ungewöhnlich hohen Schwankungen die niedrigen Werte von Neumann[10]) nicht erreichen. Der niedrigste Wert, den ich für $FeCl_2$ 1 n gemessen habe, betrug 0·721 V. Die hohen Potentialwerte des Eisens stellen dieses Metall in der Spannungsreihe zwischen Zn und Cd.

An Überführungszahlen des Anions sind für die Eisensalze aus den Leitfähigkeiten nach Kohlrausch als angenähert berechnet und in Tab. 14 verwertet worden: für das Chlorid 0·9, für das Sulfat 0·8.

Tabelle 14.

Verhältniss der Konzentrationen	Chlorid		Sulfat	
	W.K.	W.th.	W.K.	W.th.
1 : 0.1	32	78	25	46
0.1 : 0.01			10	46

Wenn auch die Werte bei den Eisensalzen wegen der besonderen Messschwierigkeiten und unsicheren Überführungszahlen nicht den Genauigkeitsgrad der anderen Metallsalze erreichen, so ersehen wir doch aus Tab. 14, dass das Sulfat in Bezug auf Konzentration der einfachen Ionen in die Mitte zwischen Zn und Cd zu setzen, das Chlorid aber in dieser Beziehung dem entsprechenden Cd-Salz sogar gleichzustellen ist.

Tabelle 14a.

Konzentration	Verhältnis d. Gesamtkonz.	Verhältnis der Metallionenkonz. im	
		Chlorid	Sulfat
1.	100	25	6
0.1	10	(10)	1.5
0.01	1		(1)

Auffallenderweise wirkt der Zusatz auf die Ionenverminderung beim Chlorid nicht nur gegen Cd in unverkennbar kleinerem Grade (2 statt 34 M.V.), sondern auch gegen das sonst normalere Zn. Beim Sulfat scheint dagegen auch die elektromotorische Differenz, die der Zusatz herbeiführt, auf eine starke Komplexbildung zu deuten, und das Eisensulfat steht in dieser Hinsicht zwischen den entsprechenden Salzen des Zn und Cd, indem es das erstere jedenfalls übertrifft. Die deutlich höheren Differenzen bei den gemischten Lösungen mit starken Zusätzen bestätigen wiederum die allgemeine Erscheinung, dass ein gleichbleibender starker Zusatz die Variation der einfachen Metallionen der Proportionalität mit der Metallverdünnung nähert.

Tabelle 15.

Verhältnis der Konzentrationen	Chlorid	Sulfat
1 :0.1	20	23
0.1 :0.01		10
1 —1 :0.1 —0.1		13
0.1—0.1:0.01—0.01		12
1 —1 :0.1 —1	30	29
0.1—1 :0.01—1		24

An bezüglichen Doppelsalzen sind von Eisen folgende bekannt:

$$FeCl_2,\ 2KCl + H_2O$$
$$FeSO_4,\ Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Kobalt.

Tabelle 17.

Konzentration Metallsalz	Alkalisalz	Nitrat	Chlorid	Sulfat
1		0.588	0.590	0.614
1	—1	0.588	0.592	0.622
0.1		0.619	0.625	0.634
0.1	—0.1	0.621	0.630±1	0.641
0.1	—1	0 626	0.630	0.652
0.01		0.647	0.648	0.656
0.01	—0.01	0.647	0.651±1	0.660
0.01	—1	0.656	0.661±2	0.682

Die verwendeten Kobaltsalze waren „nickelfrei".

Die von mir gemessenen Werte sind gegen die Neumann'schen beim Chlorid um 45, beim Sulfat um 70, beim Nitrat sogar um über 100 M.V. höher (in 1 n-Lösungen). Ich hatte zwar sehr viel Mühe, eine brauchbare Elektrode herzustellen, doch gelang es mir durch Elektrolyse kalter Chloridlösung und bei Verwendung höherer Spannung (2 Accumulatoren) vorzügliche Elektroden zu erhalten, die auffallend und überaus konstante und vollständig reproduzierbare Werte gaben. Die Elektroden wurden indes sofort unbrauchbar, sobald sie nicht glatt wurden, und Verzweigungen und Unebenheiten zeigten. Ich habe mit Hilfe dieser Elektroden sehr gut das Chlorid und Sulfat messen können, das Nitrat indes war in keiner Weise auf direkte Art zu bestimmen. Ich habe es deswegen mit Hilfe der Elektrode dritte Art gemessen und durch Vergleich mit direkt und indirekt bestimmten (s. Tab. 18) die in Tab. 17 angegebenen Werte aufgestellt.

Tabelle 18.

	Sulfat			Nitrat					
Konz.	1 n	1	1—1	0.1	0.1-0.1	0.1—1	0.01	0.01-0.01	0.01—1
Pot. in V.	—0.215	—0.241	—0.241	—0.210	—0.208	—0.203	—0.182	—0.182	—0.175

Von Überführungszahlen ist für die Co-Salze nur der von Bein für $CoCl_2$ 0.05 n gemessene Wert 0.585 bekannt. Auf Grund der Leitfähigkeiten sind dann folgende, für alle 3 Salze kaum abweichende Werte bestimmt und in Tab. 19 zur Berechnung verwendet worden: für 0.5 n Lösungen 0.63, für 0.05 n Lösungen 0.58.

Tabelle 19.

Verhältnis der Konzentrationen	Nitrat		Chlorid		Sulfat	
	W. K.	W. th.	W. K.	W. th.	W. K	W. th.
1 : 0.1	41	55	47	55	20	38
0.1 : 0.01	39	50	32	50	18	34

Die aus Tab. 19 berechneten und in Tab. 20 angeführten Konzentrationsverhältnisse der einfachen Ionen zeigen für das Chlorid ganz auffallend normalere Dissoziationsverhältnisse, als wir sie bei den bisher besprochenen Metallchloriden beobachtet haben. Besonders tritt in der 1 n Kobaltchloridlösung eine verhältnismässig so bedeutende Konzentration an einfachen Ionen auf, dass ihr Betrag gegen den in der 0.01 n Lösung in demselben Verhältnis steht, wie beim Nitrat. Die Ionenkonzentrationsverhältnisse des Nitrats und Sulfats sind dagegen auf gleiche Stufe mit den entsprechenden Zn-Salzen zu stellen.

Tabelle 20.

Konzentration	Verhältnis der Gesamtkonz.	Verhältnis der Metallionenkonz. im		
		Nitrat	Chlorid	Sulfat
1	100	35	35	10
0.1	10	6	4.5	3.5
0.01	1	(1)	(1)	(1)

Auch wenn wir den Effekt der Zusätze in Tab. 17 betrachten, sehen wir, dass derselbe nur bei dem am wenigsten zur Dissociation neigenden Sulfat von grösserem und dem Zinksulfat vollständig entsprechendem Betrage ist. Ebenfalls ist der die Ionenkonzentrationsverhältnisse

nivellierende Einfluss der starken Zusätze aus demselben Grunde beim Sulfat besonders deutlich, wie Tab. 21 ergibt.

Die bedeutend normaleren und dem Nitrat jedenfalls ähnlichen Ionenkonzentrationsverhältnisse des Chlorids kommen auch in dem geringen Unterschied (2M. V.) der

Tabelle 21.

Verhältnis der Konzentrationen	Nitrat	Chlorid	Sulfat
1 :0.1	31	35	18
0.1 :0.01	28	23	18
1 —1 :0.1 —0.1	33	38	13
0.1—0.1:0.01—0.01	26	21	12
1 —1 :0.1 —1	38	38	29
0.1—1 :0.01 —1	30	31	24

Potentiale in den betreffenden 1 n Lösungen zum Ausdruck, während das Sulfat wieder einen erheblich höheren Wert zeigt (26 M. V., Tab 17).

An Doppelsalzen, deren Existenz schon auf eine Komplexbildung in den Kobaltsalzlösungen hinweisen würde, scheinen keine bekannt zu sein, die für uns in Betracht kämen.

Sehr bemerkenswert ist aber die von Donnan, Bassett und Fox[1]) auf Grund von elektrolytischen Versuchen sicher festgestellte Tatsache, dass Kobaltchlorid weniger Tendenz zur Anionenkomplexbildung zeigt als das Zink, eine Tatsache, die durch unsere Versuche volle Bestätigung findet (vergl. Tab. 34).

Nickel.

Die verwendeten Nickelsalze waren „kobaltfrei".

Die Potentiale für die Nickelsalze konnten auf direkte Art nicht bestimmt werden. Alle meine Versuche, aus

[1]) F. G. Donnan, H. Basset, C. J. J. Fox Transactions of the Chem. Soc. Vol. 81 (1902).

den Nickelsalzlösungen eine brauchbare Elektrode herzustellen, führten zu keinem genügenden Ergebnis. Ich habe sie deshalb mit der Elektrode dritter Art gemessen. (Tab. 22).

Das Chlorid konnte indes dabei nicht gemessen werden, da das HgO sich mit Nickelchlorid teilweise zu $HgCl_2$ umsetzt, wodurch die Potentialwerte ganz bedeutend beeinflusst werden.

Tabelle 22.

Konzentration Metall-salz	Alkali-salz	Nitrat	Sulfat
1		—0.267	—0.253
1	—1	—0.266	—0.247
0.1		—0.228	—0.226
0.1	—0.1	—0.226	—0.218
0.1	—1	—0.223	—0.204
0.01		—0.199	—0.201
0.01	—0.01	—0.199	—0.188
0.01	—1	—0.182	—0.174

Bei der Bestimmung der Überführungszahlen der Nickelsalze für Tab. 23 war ich vollständig auf die Leitfähigkeitszahlen von Kohlrausch angewiesen. Da die letzteren für Co und Ni ziemlich identisch sind, ergibt sich dasselbe auch für die Überführungszahlen.

Tabelle 23.

Verhältnis der Konzentrationen	Nitrat		Sulfat	
	W. K.	W. th.	W. K.	W. th.
1 : 0.1	49	55	29	38
0.1 : 0.01	40	50	25	34

Die Konzentrationsverhältnisse für die einfachen Ionen sind beim Nickelnitrat und Sulfat, wie aus Tab. 24 zu ersehen, normaler als in den entsprechenden sonst nahe verwandten Co-Salzen.

Tabelle 24.

Konzentration	Verhältnis der Gesamt-Konzentrat.	Verhältnis d. Metallionenkonzentrat. im: Nitrat	Sulfat
1	100	50	30
0.1	10	6	5
0.01	1	(1)	(1)

Ni-Nitrat ist in 1 n Lösung stärker als alle bisher behandelten Nitrate dissoziirt, Ni-Sulfat 1 n ist das gegen die 100fach verdünnte Lösung stärkst dissoziirte der untersuchten Sulfate überhaupt. Dabei wird die Lösung des letzteren Salzes durch den Zusatz des Alkalisalzes von gleichem Anion nicht geringer beeinflusst, wie Tab. 25 ergibt, als es bei den anderen Sulfaten der Fall ist. Das Nickelsulfat ist auch das einzige unter den gemessenen Salzen, dessen Ionenkonzentrationsverhältnisse bei starken Zusätzen den Verhältnissen der Gesamtkonzentration gleichkommen.

Tabelle 25.

Verhältnis der Konzentrationen	Nitrat	Sulfat
1 : 0.1	39	27
0.1 : 0.01	29	25
1—1 : 0.1—0.1	40	29
0.1—0.1 : 0.01—0.01	27	30
1—1 : 0.1—1	43	43
0.1—1 : 0.01—1	41	30

Der verhältnismässig hohe Dissoziationsgrad des Sulfats in der 1 n Lösung kommt auch in dem für Sulfate niedrigen Potentialunterschied gegen die 1 n Nitratlösung (14 M. V.) zum Ausdruck.

Auch von Nickel scheinen keine krystallisierten Doppelsalze zu existieren, die hier zu erwähnen wären.

Blei.

Tabelle 26.

Konzentration Metallsalz	Konzentration Alkalisalz	Nitrat	Chlorid *)	Acetat
1		0.434	(gesättigt) 0.456	0.473
1	— 1	0.452		0.526
0.1		0.455	(0.1 ges.) 0.481	0.478
0.1	— 0.1	0.462		0.500
0.1	— 1	0.483	(0.1ges.—1)0.541	0.552
0.01		0.485		0.489
0.01	— 0.01	0.483		0.497
0.01	— 1	0.522		0.582

Die Bleisalze boten den Potentialmessungen keine besonderen Schwierigkeiten. Mit Elektroden, deren Bleiüberzug aus einem mit etwas freier Essigsäure versetzten Bleiacetatbade galvanisch niedergeschlagen wurde, konnte ich auch bei Nitrat konstante und reproduzierbare Werte erhalten. Etwas unsicher sind diejenigen für das Chlorid, doch sind es Mittelwerte aus einer ganzen Reihe Einzelbestimmungen und sind für unseren Zweck annähernd genau.

Der hohe Wert für die Lösung 0.1 ges. – 1 ist jedenfalls mit beeinflusst durch eine geringe Ausfällung festen Bleichlorids; indes ist der Einfluss des Zusatzes auch beim Chlorid anomal, wie wir unten ausführen werden, im Gegensatz zu allen bisher besprochenen Chloriden, worauf der hohe Wert einer klaren Lösung hinweist, die in Bezug auf $PbCl_2$ 0.1 gesättigt (0.008 n), in Bezug auf KCl 3 n war. Der Potentialwert für diese Lösung betrug 0,588 Volt.

Da für Bleisalze keine Überführungszahl gemessen ist, so habe ich sie aus den Leitfähigkeiten nach Kohlrausch für Tab. 27 berechnet. Es ergaben sich an-

*) Für das Chlorid beziehen sich die Koncentrationszahlen des Metallsalzes auf die Sättigungskoncentration = ca 0.08 n. als Einheit.

genähert für Nitrat die Zahl 0.55, für Chlorid 0.65 und für Acetat 0.37.

Tabelle 27.

Verhältnis d. Konzentrat.	Nitrat		Chlorid		Acetat	
	W. K.	W. th.	W. K.	W. th.	W. K.	W. th.
1 : 0.1	30	45			10	30
0.1 : 0.01	40	45	31	55	15	30

Aus Tab. 28 sehen wir, dass das Bleinitrat eine ganz besondere Stelle unter den Nitraten einnimmt. Während es nämlich in der 1 n Lösung verhältnismässig wenig in einfache Ionen dissociiert, ist das in der 0.1 n Lösung bereits zu 80 % gegenüber der 0.01 n Lösung der Fall, also zu einem Betrage, der grösser als bei irgend einem anderen Salze ist.

Tabelle 28.

Konzentrat.	Verhältniss d. Gesamtkonz.	Verhältnis d. Metallionenkonzentration im:		
		Nitrat	Chlorid	Acetat
1	100	35		7
0.1	10	8	4	3
0.01	1	(1)	(1)	(1)

Eine Ausnahmestellung zeigt das Bleinitrat gegenüber allen anderen von mir gemessenen Metallsalzen desselben Anions auch hinsichtlich des für Nitrate ganz abnormen Einflusses bei Zusatz, eine Tatsache, die schon Le Blanc und A. A. Noyes[1]) sowie Conrad[2]) beobachtet haben, und die sich aus Tab. 26 ergibt.

Tabelle 29.

Verhältnis der Konzentrationen	Nitrat	Chlorid	Acetat
1 : 0.1	21		5
0.1 : 0.01	30	25	11
1—1 : 0.1—0.1	10		— 26
0.1—0.1 : 0.01—0.01	21		— 3
1—1 : 0.1—1	31		26
0.1—1 : 0.01—1	39		30

[1]) Le Blanc und A. A. Noyes, Z. ph. Ch. 6, 385 (1890).

[2]) Waldemar Conrad, Beiträge zum elektrochemischen Verhalten des Bleis. Dissertation. Göttingen 1903.

Anomal ist auch, wie schon erwähnt, der Einfluss des Zusatzes bei Bleichlorid.

Die Verhältnisse der Konzentrationen für einfache Ionen in reinen Lösungen reihen sich bei Bleiacetat denjenigen bei Zinkacetat an und bestätigen die Ergebnisse der schon erwähnten Conrad'schen Arbeit. Dagegen ist der Einfluss der Zusätze auf alle Konzentrationen auch für die am meisten zur Komplexbildung neigenden Acetate so enorm hoch, dass die betreffenden Werte die der typisch komplexen Cd-Salze ganz bedeutend übertreffen (Tab. 26). Dementsprechend ist dann auch der Einfluss der Verdünnung auf das gemischte 1 n Acetat wie bei Zinkacetat und Cd-Chlorid so stark, dass die Konzentrationen der einfachen Ionen trotz der Verdünnung anwachsen und zwar in 10facher Verdünnung eine EMK-Differenz ergeben, wie sie beim reinen Salz einer 10^4fachen Konzentrationserhöhung entspricht. Selbst in der 0.01 n Lösung ist die absolute Konzentration der einfachen Ionen anscheinend noch grösser, als in der 100fach konzentrierteren.

Auch in der grossen Potentialdifferenz zwischen Acetat und Nitrat in gleichkonzentrierten Lösungen (für 1 n 39 M. V.) kommt die geringere Dissociationstendenz des Acetats zum Ausdruck.

Kupfer.

Tabelle 30.

Konzentration Metallsalz	Alkalisalz	Nitrat	Sulfat	Acetat [1])
1		— 0.048	— 0.021	(gesättigt) 0.005
1	— 1	— 0.045	— 0.013	
0.1		— 0.011	— 0.001	(0.1 ges.) 0.019
0.1	— 0.1	— 0.009	0.005	
0.1	— 1	— 0.006	0.020	(0.1 ges. — 1) 0.117
0.01		0.017	0.021	(0.01 ges.) 0.041
0.01	— 0.01	0.017	0.025	
0.01	— 1	0.026	0.051	(0.01 ges. -1) 0.170

[1]) Für das Acetat bedeuten die Konzentrationszahlen des Metallsalzes den Faktor der Sättigungskonzentration = ca. 0.8 n.

Das Elektrodenmetall, welches aus einem mit HNO_3 angesäuerten Kupfersulfatbade in roter, gleichmässiger Form galvanisch niedergeschlagen wurde, war für die Messungen des Nitrats und Sulfats sehr geeignet. Für das Acetat waren indess die mit solchen Elektroden gemessenen Werte inkonstant und schlecht reproduzierbar. Nach vielen Versuchen habe ich endlich bedeutend bessere und jedenfalls annähernd richtige Messungen ausgeführt mit Elektroden, die folgendermassen hergestellt wurden. Ein auf galvanischem Wege hergestellter Überzug von Cu-Metall wurde amalgamiert, gut abgerieben, und hierauf wieder verkupfert. Ein zu grosser Gehalt an Hg war für die Messungen schädlich.

Zur Berechnung der Ionenkonzentrationsverhältnisse habe ich der Bestimmung der „theoretischen Werte" (W.th) in Tab. 31 folgende Überführungszahlen zu Grunde gelegt. Für das Kupfernitrat auf Grund der von Wiedemann[1]) für 1 n Lösung bestimmten und nach Leitfähigkeiten aus Kohlrausch berechneten für 0.5n Lösung die Zahl 0.6, für 0.05 n Lösung 0.55. Für das Sulfat hat Kohlrausch für die 0.5 n Lösung die Hittorf'schen Werte auf 0.64, für die 0.05 n Lösung auf 0.62 interpoliert. Für das Acetat ergab sich aus den Leitfähigkeiten der mittl. Wert zu 0.36.

Tabelle 31.

Verhältnis d. Konzentrat.	Nitrat		Sulfat		Acetat	
	W. K.	W. th.	W. K.	W. th.	W. K.	W. th.
1 : 0.1	48	52	21	37	17	30
0.1 : 0.01	40	47	22	36	22	30

In Tab. 32 finden wir für das Nitrat in seiner 1 n Lösung die stärkste Konzentration an einfachen Ionen von allen gemessenen Nitraten. Der Einfluss des Zusatzes ist somit auch (Tab. 30), der geringen Tendenz zur

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. 99, 182 (1856).

Komplexbildung entsprechend, klein. Auch beim Sulfat ist dieselbe etwas geringer als bei den übrigen Sulfaten (mit Ausnahme des Nickels).

Tabelle 32.

Konzentrat.	Verhältnis d. Gesamtkonz.	Verhältnis d. Metallionenk. im: Nitrat	Sulfat	Acetat
1	100	60	14	20
0.1	10	7	4	5
0.01	1	(1)	(1)	(1)

Hingegen zeigt das schwerlösliche Acetat recht interessante Ergebnisse hinsichtlich der Ionenkonzentrationsverhältnisse. Während die 0.1 gesättigte (0.08 n) und besonders die gesättigte (0.8 n) Lösung gegen die verdünnteste bereits mittlere, für Acetate jedoch ungewöhnlich starke Konzentrationsverhältnisse für einfache Ionen aufweisen, ist umgekehrt — und im Gegensatz zu den bisher bei den Salzen beobachteten Tatsachen der Einfluss der Zusätze ein abnorm starker, so stark, wie wir ihn selbst bei dem am meisten von allen bisher gemessenen zur Komplexbildung neigenden Salz, dem Bleiacetat, auch nicht annähernd gefunden haben. Im Kupferacetat finden wir demnach ein Salz, dessen Moleküle in Lösung sich schwach dissociieren, und deren Teilprodukte, die einfachen Ionen, sich in minimalem Masse zu Komplexen mit einander vereinigen. Erst bei Zusatz der freien Acetionen im Natriumacetat kann sich die den Acetaten eigentümliche starke Komplexbildung entfalten, und zwar in einem Grade, der auch nicht bei einem aller gemessenen Salze sein Analogon findet.

Der ungewöhnlich hohe Effekt des Zusatzes beim Acetat gibt sich auch darin kund, dass die Potentialdifferenz zwischen den Lösungen 0·1—1 und 0·01—1 (genauer 0·08—1 und 0·008—1) die theoretische um das doppelte

Tabelle 33.

Verhältnis der Konzentrationen		Nitrat	Sulfat	Acetat
1	: 0.1	37	20	14
0.1	: 0.01	28	22	22
1 — 1	: 0.1 — 0.1	36	18	
0.1 — 0.1	: 0.01—0.01	26	20	
1 — 1	: 0.1 — 1	39	33	
0.1 — 1	: 0.01 — 1	32	31	53

übertrifft, während sie ihr bisher im günstigsten Falle gleichkam (Nickelsulfat).

Der Effekt der Änderung des Anions bewirkt für Acetat eine Potentialdifferenz von 53 M.V gegen das Nitrat (1 n-Lösungen), ein Wert, der gegen den Neumann'schen um 25 M.V grösser ist, tatsächlich aber an Wahrscheinlichkeit gewinnt, wenn man bedenkt, dass die Ionenkonzentrationsverhältnisse sich bei den beiden Salzen ungefähr in demselben Grade gegen die entsprechenden Zn-Salze verschieben, für die Neumann eine Potentialdifferenz von ca. 50 M.V übereinstimmend mit meinen Messungen bestimmt hat.

Was die Existenz von Doppelsalzen beim Kupfer betrifft, scheinen solche beim Sulfat nicht zu krystallisieren, wohl aber ist ein Doppelacetat bekannt: $CuAc_2 + 4KAc + 12H_2O$. Sicher nachgewiesen ist die Komplexbildung beim Kupfersulfat und Kupferacetat von Rieger und von Steele[1]) auf Grund von Überführungsversuchen.

Löslichkeit der Hydroxyde.

Die mitgeteilten Messungen mit Elektroden dritter Art lassen sich noch zur Feststellung der Löslichkeitsprodukte der zur Depolarisation benutzten Metallhydroxyde folgendermassen benutzen. Nimmt man an, dass in den verdünntesten untersuchten 0.01 n Nitratlösungen die Konzentration der einfachen Metallionen = 0.01 n sei, was

[1]) Rieger, Diss. Breslau 1901. B. D. Steele, Z. ph. Ch. **40**, **734** (1902).

der Wahrheit ziemlich nahe liegen dürfte, so berechnet sich daraus, da das Löslichkeitsprodukt L_0 des Metallhydroxyds

(1) $L_0 = (M^{\cdot\cdot})(OH')^2 = 0.01 \cdot (OH')^2$

ist, die Konzentration der OH'-Ionen zu:

(2) $(OH')^2 = 100\ L_0$.

Nun ist die OH'-Konzentration zugleich bestimmend für die Konzentration der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen, die das HgO erzeugt, denn nach Fulda[1]) ist in einer an HgO gesättigten Lösung

$$(3) \quad (Hg^{\cdot\cdot})(OH')^2 = 1.5 \cdot 10^{-26}$$

$$\text{also } (OH')^2 = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-26}}{(Hg^{\cdot\cdot})}$$

Nach dem obigen ist also:

$$(4) \qquad 100\ L_0 = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-26}}{(Hg^{\cdot\cdot})}$$

Den Wert für $(Hg^{\cdot\cdot})$ ergibt die Potentialdifferenz der Elektrode dritter Art gegen die Normalelektrode, wenn man beide als Konzentrationselement für $Hg^{\cdot\cdot}$ Ionen auffasst. Nach Sherrill[2]) ist $(Hg^{\cdot\cdot})$ in der $N \cdot E = 5{,}3 \cdot 10^{-20}$. Also ist die Potentialdifferenz der Elektroden dritter Art:

$$(5) \qquad \varepsilon_c = 0.029 \log \frac{(Hg^{\cdot\cdot})}{5{,}3 \cdot 10^{-20}}$$

wenn man den Wert der Diffusionskette vernachlässigt.

Tabelle 34.

	Ec	$Hg^{\cdot\cdot}$	Lo
Pb	— 0.283	$10^{-29.046}$	17
Zn	— 0.239	$10^{-27.506}$	$4.8 \cdot 10^{-1}$
Ni	— 0.199	$10^{-26.151}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$
Co	— 0.182	$10^{-25.556}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$
Cd	— 0.173	$10^{-25.251}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$

[1]) Fulda, s. Abegg und Cox, Z. ph. Ch. **46**, 8 (1903).
[2]) Sherrill, Z. ph. Ch. **43**, Heft 6 (1903)

So berechnen sich die in der Tabelle 34 angeführten $Hg^{\cdot\cdot}$-Werte und mit deren Hilfe die Werte L_0 des Löslichkeitsprodukts der Metallhydroxyde, die für ihr analytisches Verhalten von Interesse sind.

Weitere Ausführung der Ergebnisse und Zusammenfassung derselben.

Tabelle 35.

	Konz.	Nitrat		Chlorid		Sulfat		Acetat	
		P	L	P	L	P	L	P	L
	1	45	55	12	56	10	36	5	45(?)
Zn	0.1	5.5	8	2.5	8	3	6	2	7
	0.01	1	1	1	1	1	1	1	1
	1	20	56	6	27	2.5	33		
Cd	0.1	4	8.5	2.5	6	1	6		
	0.01	1	1	1	1	1	1		
	1			25		6			
Fe	0.1			10		1.5			
	0.01					1			
	1	35	60	35	60	10	15		
Co	0.1	6	8	4.5	8	3.5	5		
	0.01	1	1	1	1	1	1		
	1	50	60			30	15(?)		
Ni	0.1	6	8			5	5		
	0.01	1	1			1	1		
	1	35	40					7	
Pb	0.1	8	7	4	7			3	
	0.01	1	1	1	1			1	
	1	60	60			14	36	20	
Cu	0.1	7	8			4	6	5	
	0.01	1	1			1	1	1	

In Tab. 34 sind zunächst unter P die aus den Potentialmessungen sich ergebenden und bereits erörterten Konzentrationsverhältnisse der einfachen Ionen zusammengestellt. Unter L haben wir dann zum Vergleich mit ihnen die entsprechenden Werte aus den von Kohlrausch zusammengestellten Leitfähigkeiten nach den Gleichungen berechnet:

$$x_1 = \frac{100 \cdot \Lambda_{\varphi_1}}{\Lambda_{\varphi_{100}}}$$

$$x_2 = \frac{10 \cdot \Lambda_{\varphi_{10}}}{\Lambda_{\varphi_{100}}}$$

In den beiden Gleichungen bedeutet Λ die Äquivalent-Leitfähigkeit; φ_1, φ_{10}, φ_{100} die Lösungen 1 n, 0.1 n und 0.01 n. Die Werte x_1 und x_2 geben dann direkt die Verhältniszahlen der Ionen an in 1 n bezw. 0.1 n Lösungen, gegen 1 in den 0.01 n Lösungen.

Diese aus den Leitfähigkeiten sich ergebenden Ionenkonzentrationsverhältnisse (L) beziehen sich im Gegensatze zu den P-Werten auf alle in den Lösungen befindlichen Ionenarten, also auf einfache und komplexe Ionen zusammen. Von ihnen sind nur die Werte für die Zn- und Cd-Salze gemessen, ebenso sind die Zahlen für Kupfersulfat aus gemessenen Leitfähigkeitszahlen bestimmt, dagegen mussten alle anderen extrapoliert werden und geben so nur ein angenähertes Bild der Konzentrationsverhältnisse wieder. Ein genaues Bild ist bei dieser Rechnungsart überhaupt schon deshalb nicht denkbar, weil keine Rücksicht auf die Verschiedenheit in der Beweglichkeit der einfachen und der komplexen Ionen genommen werden kann, solange der letzteren Beweglichkeit unbekannt bleibt. Wahrscheinlich ist sie aber kleiner als die der einfachen Ionen, und somit würden die L-Werte nur untere Grenzen darstellen, in Wirklichkeit grösser sein.

Für die Acetate konnte ich leider nur beim Zn Vergleichszahlen aufstellen, da von diesen Salzen keine Leitfähigkeitsbestimmungen bekannt zu sein scheinen.

Aus einem Vergleich der Zahlen in Tab. 35 ersehen wir, dass die Nitrate von allen Salzen am wenigsten zur Komplexbildung neigen, und nur bei dem typisch dazu neigenden Cd, sowie auch bei Co finden wir erhebliche Abweichungen von den aus den Leitfähigkeiten sich ergebenden Dissociationsverhältnissen, während bei den übrigen gemessenen Nitraten eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen der aus Potentialen und aus Leitfähigkeiten abgeleiteten Ionenkonzentration hervortritt, ein Beleg dafür, dass hier die gesamte Leitfähigkeit von den durch die Potentialmessung angezeigten einfachen Ionen herrührt. Dagegen sind überall sonst die L-Werte viel grösser als die P-Werte und zeigen dadurch an, dass sich noch andere Ionenarten als die einfachen Metallionen, d. h. komplexe Ionen an der Stromleitung beteiligen. Dies gilt also für die Chloride und für die Sulfate (die Werte für $NiSO_4$ 1 n enthalten einen Widerspruch, wahrscheinlich sind die Leitfähigkeitsverhältnisse in dieser Konzentration andere, als angenommen). Dass wir die Acetate jedenfalls auch als stark komplex, und zwar in unverhältnismässig höherem Grade als bei Chlorid und Sulfat annehmen müssen, zeigt wohl am besten der Effekt der Zusätze auf die Zurückdrängung der einfachen Ionen bei den Acetaten.

Im Anschluss hieran sei nochmals eine Übersicht über die elektromotorischen Differenzen in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 36.

	Konz.	Nitrat					Chlorid					Sulfat					Acetat				
		a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
Zn	1		6	6				10	10				9	9				26	26		
		45			42	45	28			24	30	18			15	28	14			-3	24
	0.1		3	6				6	12				6	19				9	36		
		30			27	36	14			10	17	18			16	29	7			3	24
	0.01		0	12				2	15				4	26				5	53		
Cd	1		8	8				34	34				13	13							
		30			28	37	12			-9	30	8			7	19					
	0.1		6	15				13	52				12	34							
		26			26	29	11			-2	27	1			6	26					
	0.01		6	18				0	68				17	59							
Fe	1							2	2				12	12							
							20				30	23			13	29					
	0.1							12					2	18							
												10			12	24					
	0.01												4	32							
Co	1		0	1				2	2				9	9							
		31			33	38	35			38	38	18			15	28					
	0.1		2	7				5	5				6	19							
		28			26	30	23			21	31	18			16	29					
	0.01		0	9				3	13				4	30							
Ni	1		1	1									6	6							
		39			40	43						27			29	43					
	0.1		2	5									8	22							
		29			27	41						25			30	30					
	0.01		0	17									13	27							
Pb	1		18	18														53	53		
		21			10	31											5			-26	26
	0.1		7	28														22	74		
		30			21	39	25										11			-3	30
	0.01		-2	37														8	93		
Cu	1		3	3									8	8							
		37			36	39						20			18	33	14				
	0.1		2	5									6	21				98			
		28			26	32						22			20	31	22				53
	0.01		0	9									4	30				129			

In Tab. 36 sind sämtliche gemessenen Potentialdifferenzen (in M.V.) von folgenden Gesichtspunkten aus betrachtet:

In den senkrechten Spalten a sind die Potentialdifferenzen für reine Lösungen angegeben; unter b die Einflüsse der äquivalenten Zusätze auf Ionenverminderung; unter c die Einflüsse der gleichen 1 normalen Zusätze; unter d die Verdünnungen der gemischten Lösungen (1—1); unter e die Verdünnnngen des Metallsalzes bei gleichbleibendem Zusatz.

Die Ergebnisse der Arbeit seien kurz dahin zusammengefasst:

1. Die untersuchten Schwermetallsalze bilden ausser den einfachen Ionen in erheblichem Grade komplexe, und zwar hängt die Neigung zur Bildung letzterer sehr wesentlich von der Natur des Anions ab. Die Nitrate bilden fast ausschliesslich einfache Ionen, die Chloride, Sulfate und Acetate nehmen in dieser Reihenfolge an Selbstkomplexbildung zu.

2. Der Fortschritt in der Selbstkomplexbildung ist zwischen 0.01 und 0.1 Normalität anscheinend grösser als zwischen 0.1 und 1 Normalität.

3. Der Effekt der Zusätze von Salzen mit gleichem Anion wächst, wie bei den einfachen Salzen, vom Nitrat zum Acetat im Sinne wachsender Komplexbildung. Es ist anzunehmen, dass die in den reinen Salzen entstehenden selbstkomplexen Ionen im wesentlichen Anionen sind.

4. Wird eine durch gleichionigen Zusatz stark komplexe Lösung verdünnt, so nimmt unter Umständen die Komplexität so stark ab und die dadurch bedingte Bildung einfacher Metallionen so rapide zu, dass die verdünnteren Lösungen konzentrierter an einfachen Metallionen werden können (Acetate, $CdCl_2$).

5. Wird bei konstantem Überschuss des Anions nur das Metallsalz verdünnt, so ändert sich die neben viel

komplexen vorhandene geringe Konzentration der einfachen Ionen annähernd proportional der Gesamtkonzentration des Salzes.

Die untersuchten und wahrscheinlich alle Schwermetallsalze haben sich also in ihren Lösungen als so konstituiert ergeben, dass sie einen kontinuierlichen Übergang zwischen den normal dissociirenden Salzen ($CsNO_3$, KNO_3 etc.) und den typischen Komplexsalzen darstellen.

Die endgültige Erkenntnis ihres Dissociationsgesetzes verlangt also zunächst die Auffindung weiterer Methoden, die einen Aufschluss über die Konzentrationen der komplexen Ionenarten neben den einfachen Ionen liefern. Die Abweichung dieser Elektrolyte vom einfachen Ostwaldschen Verdünnungsgesetz dürfte aber nach den obigen Ergebnissen als qualitativ aufgeklärt gelten können.

Es ist mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Abegg, für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für die wertvollen Ratschläge und freundlichste Hilfe bei Ausführung derselben meinen innigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Stanislaus Labendzinski, bin geboren am 15. November 1880 in Inowrazlaw, Provinz Posen. Ich besuchte zunächst die Bürgerschule in Posen, dann seit 1890 das Real-Gymnasium, seit 1893 das humanistische Marien - Gymnasium daselbst, welches ich Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich bezog die Universität Breslau, um Naturwissenschaften, speziell Chemie zu studieren. Im Wintersemester 1900/01 arbeitete ich im I. Chem. Universitäts-Laboratorium von Herrn Professor E. Fischer in Berlin. Am 8. März 1902 bestand ich das Verbandsexamen, am 6. August 1902 eine Ergänzungsprüfung zu demselben im Fache der chem. Technologie bei Herrn Prof. Ahrens. Die letzten drei Semester war ich mit der Ausführung meiner Arbeit in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität beschäftigt.

Am 17. Februar 1904 bestand ich das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Kollegien folgender Herrn Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Ebbinghaus, Fischer, Frech, Freudenthal, Hintze, van't Hoff, Ladenburg, Meyer, Scholtz.

Ihnen allen spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1. Das Ausbleiben des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes in Lösungen mancher starken Elektrolyte spricht nichts gegen die Dissociationstheorie aus.
2. Der Versuch, die Abweichungen mancher starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz auf eine Hydratation der gelösten Bestandteile zurückzuführen, ist a priori nicht auszuschliessen.
3. Der Gismondin ist als selbständiges Mineral anzusehen.